

CLIPPEDIMAGE= JP363125660A

PAT-NO: JP363125660A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63125660 A

TITLE: EXTERNAL PARTS FOR TIMEPIECE

PUBN-DATE: May 28, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UCHIYAMA, AKIRA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEIKO EPSON CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61271407

APPL-DATE: November 14, 1986

INT-CL (IPC): C23C014/06;C23C014/08 ;C23C014/32 ;G04B037/22

US-CL-CURRENT: 427/529,428/704

ABSTRACT:

PURPOSE: To impart novel bluish metallic gloss to a base plate by forming a film which consists of a lower layer mainly composed of metallic Ti, mixed intermediate layer composed of metallic Ti and $\text{TiO}_{2\text{SB}}$ and outside layer mainly composed of $\text{TiO}_{2\text{SB}}$ and has a specific total thickness on the surface of the base plate by an ion plating method in an oxygen contg. atmosphere.

CONSTITUTION: The lower layer essentially consisting of the metallic Ti, the intermediate layer consisting of the mixture composed of metallic Ti and $\text{TiO}_{2\text{SB}}$ and the outer layer essentially consisting of $\text{TiO}_{2\text{SB}}$ are

successively coated on the surface of the base plate (stainless steel, etc.) by using the ion plating method in the atmosphere containing gaseous oxygen by which the film having the three-layered structure and $\leq 5\mu$; total thickness is formed on the base plate surface. The bluish high-hardness film having the novel metallic gloss is thereby formed and the external parts for timepieces having excellent wear resistance, scratching resistance, adhesiveness and corrosion resistance are obtained.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-125660

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月28日

C 23 C 14/06

8520-4K

14/08

8520-4K

14/32

8520-4K

G 04 B 37/22

7620-2F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 時計用外装部品

⑯ 特 願 昭61-271407

⑰ 出 願 昭61(1986)11月14日

⑱ 発 明 者 内 山 明 長野県岡谷市長地2240番地 岡谷プレジジョン株式会社内

⑲ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名

明 細 書

Ⅲ 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はイオンプレーティング法を用いた時計用外装部品に関し、更に詳しくは酸化チタンで被覆され、青色系の金属光沢を有する時計用外装部品に関する。

〔発明の概要〕

本発明は時計用外装部品において金属チタンを蒸発源とし酸素系ガスを含む雰囲気中におけるイオンプレーティング法により従来になく耐摩耗性、耐擦傷性、密着性及び高硬度を有する金属光沢のある青色系の装飾用部品を提供するところにある。

〔従来の技術〕

従来の携帯時計、メガネフレーム等の装飾用部品の表面処理技術における青色系の色調を有するものとしては塩着塗装、アルミニウム等の陽極酸化法及び溶射法等が一般的に知られている。

1. 発明の名称

時計用外装部品

2. 特許請求の範囲

(1) 金属チタンを主成分とする下層、金属チタンと酸化チタンとの混合物からなる中間層および酸化チタンを主成分とする外層の三層構造からなり、総厚5ミクロン以下の青色系の色調を呈する被膜が酸素系ガスを含む雰囲気中におけるイオンプレーティング法により基板表面に形成されていることを特徴とする時計用外装部品。

(2) 該酸化チタンの表面がJIS Z 8105-2068で規定する(CIE 1976) L^* , a^* , b^* 色空間において L^* , a^* , b^* はそれぞれ、 $20\% \leq L^* \leq 55\%$, $80 \leq (a^*)^2 + (b^*)^2 \leq 595$, $3 \leq b^*/a^* \leq 8$ の関係を満足する青色系の色調を有していることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の時計用外装部品。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし前述の従来技術において電着塗装では時計ケースの様に複雑な立体形状を有する品物への均一な膜厚分布が得られず $1/100$ mm単位の寸法が必要な時計用外装部品では使用できず、さらに被膜硬度が鉛筆硬度で5H~7H程度の耐擦傷性の点で時計ケースとしての品質を満足できない問題点を有する。他の方法としてのアルミニウム等の陽極酸化被膜は膜厚が数百Åと極端に薄い為、耐擦傷性、耐摩耗性、耐食性に問題がありまた溶射法は耐食性が劣り且つホーニング状の外観を呈するという点で時計用外装部品としては適用できないという問題点があった。

そこで本発明はこの様な問題点を解決するものでその目的とするところはイオンブレーティング法により作成した高硬度の酸化チタン被膜による耐摩耗性、耐擦傷性、及び耐食性を満足した全く新規な金属光沢を有する青色系の表面処理を施した時計用外装部品を適用しうる技術を提供するところにある。

(a)

分に進んだ酸化チタン層とする。この金属チタン層から酸化チタン層に至るまでの中間層としての金属チタンと酸化チタンとの混合領域を形成することが被膜への機械的歪及び熱的ショックに対し、応力の伝達層として働き、金属チタン層が応力の吸収層及び衝撃層として働くための必要不可欠のものである。上記構成により被膜トータルの基板に対する密着性はほぼ完全に確保され、酸化被膜特有の脆さが改善される。該酸化チタン被膜はイオンブレーティング法により生成される為HV、1000以上の硬さを有し、耐摩耗性及び耐擦傷性に優れ、且つ被膜の色調が金属光沢を有する青色系の為時計用外装部品として十分な装飾的価値を有している。本発明の酸化チタン被膜はJIS Z 8105-2068で規定する(CIE 1976) L^* , a^* , b^* 色空間において、 L^* , a^* , b^* はそれぞれ $20\% \leq L^* \leq 55\%$, $80 \leq (a^*)^2 + (b^*)^2 \leq 595$, $3 \leq b^*/a^* \leq 8$ の関係を満足する色調を有していることを特徴とする。この色調において L^* 値が低すぎると被膜表面の明度が低

(b)

〔問題点を解決する為の手段〕

本発明の時計用外装部品は

(1) 金属チタンを主成分とする下層、金属チタンと酸化チタンとの混合物からなる中間層および酸化チタンを主成分とする外層の三層構造からなり総厚5ミクロン以下の青色系の色調を呈する被膜が酸素ガスを含む雰囲気中におけるイオンブレーティング法により基板表面に形成されており、

(2) 該酸化チタンの表面がJIS Z 8105-2068で規定する(CIE 1976) L^* , a^* , b^* 色空間において L^* , a^* , b^* はそれぞれ $20\% \leq L^* \leq 55\%$, $80 \leq (a^*)^2 + (b^*)^2 \leq 595$, $3 \leq b^*/a^* \leq 8$ の関係を満足する青色系の色調を有することを特徴とする。

〔作用〕

本発明の上記構成によれば基板上の第一層に純金属で活性な金属チタン層を形成し、基板との密着性を確保し、次いで金属チタン層形成の途中から酸化反応を進めて最終的に被膜の表面部分は充

(c)

くなって黒味をおびる為光沢が不満足となり、また L^* が高すぎると明度が高くなりすぎてキラつくばかりとなる為 L^* 値は $20\% \sim 55\%$ の範囲が好ましく、更には $30\% \sim 40\%$ が最も好ましい。また b^*/a^* が小さすぎると緑っぽくなりすぎ、逆に大きすぎると紫味が強くなりすぎるし $(a^*)^2 + (b^*)^2$ が小さすぎると色としてはつきりせずぼんやりとしてしまい、大きすぎると色がさえすぎる為 $(a^*)^2 + (b^*)^2$ 及び b^*/a^* はそれぞれ $80 \leq (a^*)^2 + (b^*)^2 \leq 595$, $3 \leq b^*/a^* \leq 8$ の範囲が好ましく更には $150 \leq (a^*)^2 + (b^*)^2 \leq 420$, $3.5 \leq b^*/a^* \leq 6.0$ が最も好ましい。次にイオンブレーティング法による青色系の酸化チタン被膜はチタン又はチタン合金を蒸発源とし酸素系ガスを反応性ガスとして生成されるチタンと酸素との化合物が適用できうる。さらには反応性ガスとして酸素系ガスの他に炭素系ガス又は窒素系ガスを一種又は二種微量に用いることにより生成されるチタンと酸素と炭素、チタンと酸素と窒素及びチタンと酸素と炭

(d)

素と窒素の化合物も適用できうる。いずれも青色系の被膜の厚みは生産性、機能性（耐摩耗性、耐擦傷性、密着性）より総厚が5ミクロン以下が好ましく、さらには1ミクロン～2ミクロンの範囲が最適である。また青色被膜の生成方法においては本発明のイオンプレーティング法以外にも同様な物理蒸着法（PVD法）に位置付けられるスパッタリング法又は化学蒸着法（CVD法）及びプラズマ化学蒸着法（PCVD法）等が容易に適用できうる。

本発明の基板としてはセラミック、超硬、ステンレス、銅合金、亜鉛、亜鉛合金等が適用できうるが、イオンプレーティング法により得られる被膜は相対的にピンホールを介在するものがほとんどの為、該被膜を被覆する以前に耐食性品質を満足しておく必要がある。セラミック、超硬及びステンレスの基板はそれ自体耐食性が良好な為基本的には下地メッキは必要としないがS（サルファ）の様な楔削成分の多いステンレス基板は若干耐食性が劣る為、下地層として金、金合金、クロム

(7)

、パラジウム、パラジウム合金あるいはロジウムメッキ層を単層又は数種の積層とし基板の耐食性を確保する必要がある。また銅合金亜鉛、亜鉛合金を基板とする場合はメッキにより銅、ニッケル、ニッケル合金を単層又は積層した後金、金合金、クロム、パラジウム、パラジウム合金、ロジウム等のメッキを単層又は数種積層して耐食性を確保する必要がある。特に銅合金、亜鉛、亜鉛合金の基板については上記のメッキを施すことによりイオンプレーティング処理中に基板材料が直接高温、高真空雰囲気さらされるのを防止し、該基板材料内部の温度上昇を防ぎ、脱亜鉛現象によるフクレの発生を防止することができる。下地メッキの厚みは単層の場合でも積層の場合でも生産性、機能性の点より2ミクロン～5ミクロンが最適であるが0.5ミクロン～10ミクロンへ範囲に拡大しても基本品質は変わらない。以下本発明について実施例に基づいて説明する。

(8)

〔実施例〕

ステンレス材料により形成された時計ケース基板上にイオンプレーティング法により青色系の酸化チタン被膜を生成する工程に先立ち、真空槽内にアルゴンガスを 1.0^{-2} torr 基板への印加電圧0.5KVでイオンボンバードメントを行い時計ケース表面のクリーニングを行った。次にアルゴンを排出し真空室内を 2×1.0^{-4} に戻した後電子ビーム加熱により金属チタンを蒸発させ、基板電圧0.3KV印加しプラズマを発生させ、イオン化した金属チタンを基板へ生成させる。ついで酸素ガスを徐々に真空槽内へ導入し、最終的に種々の一定圧力まで導入して基板へ青色系の酸化チタン被膜を生成させた。上記の方法により被膜形成させたステンレス製の時計ケースを用い携帯時計ケース完成品とした後、色調、耐食性、耐摩耗性、密着性について検査し第一表の値を得た。

(9)

第一表 裝飾部品の特性調査結果

| 特性 サ ン プ ル | 被膜形成時の処理条件 | | | 被膜の特性 | | 被膜表面の色調 | | | | 評 価 特 性 | | | |
|------------------------|------------------------------|------------|-------------|-------------|-----------|---------|-------|------|-----|---------|-------|------|--|
| | O ₂ ガス圧 (torr) | 時 間 (分) | 膜 厚 (μm) | 硬 度 (HV) | L* (%) | a* | b* | 色調判定 | 密着性 | 耐摩耗性 | 耐 食 性 | | |
| | | | | | | | | | | | 人工汗 | 人工海水 | |
| 比較例 | 1 | 0.003 | 50 | 約2000 | 50 | -3.5 | -18.0 | ○ | × | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | 2 | 0.01 | 12 | 約1000 | 15 | -3.6 | -9.0 | × | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | |
| 実 施 例 | 1 | 0.001 | 10 | 約1000 | 35 | -3.2 | -14.9 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | |
| | 2 | 0.003 | 27 | 約1500 | 30 | -3.8 | -20.0 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | 3 | 0.005 | 35 | 約2000 | 33 | -4.0 | -14.9 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | 4 | 0.007 | 45 | 約2000 | 39 | -3.1 | -19.2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | |

注) ○ O₂ ガス圧: O₂ ガス圧が一定となったときの圧力を意味する

○ 時間: イオンブレイキング中の T₁ の燃着時間を意味する

○ 膜厚: 下層 + 中間層 + 外層の被膜トータルの膜厚を意味する

上記実施例に示した基板の中から時計ケースを選びX線分析の結果、第1図に示す様にステンレス基板1上に金属チタンを主成分とする層2が形成されており、続いて金属チタンと酸化チタンとがおおよそ半分づつ混在している層3が認められ、表面層では酸化チタンを主成分とする層4が確認された。実施例1～4に対するそれぞれの層1, 2, 3の厚み測定結果は以下のとおりであった。

| 実施例 | 金属チタンを主成分とする層1 (μm) | 金属チタンと酸化チタンの混在層2 (μm) | 酸化チタンを主成分とする層3 (μm) | 被膜のトータル厚み (μm) |
|-----|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 1.0 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 1.5 | 2.5 |
| 3 | 0.5 | 0.8 | 2.5 | 3.8 |
| 4 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 1.0 |

また前項第一表に対する評価基準を第二表に示す。

第二表 特性評価基準

| 特性記号 | 色調 | 耐摩耗性 | 密着性 | 耐食性 |
|------|----------------|------------------|--------------|--------------|
| ◎ | 狙い色調 | 全く摩耗されない | 全く剥離せず | 全く腐食せず |
| ○ | ほぼ狙い色調 | 殆んど摩耗されず又は下地露出なし | 殆んど剥離せず | 殆んど腐食せず |
| △ | 狙い色調より若干ズレている | 部分的に素材が露出 | 少々剥離又は部分的に剥離 | 少々腐食又は部分的に腐食 |
| × | 狙い色調よりかなりズレている | 全摩耗面の素材露出 | 全面剥離又はかなり剥離 | 全面腐食又はかなり腐食 |

03

前記実施例においてイオンブレーティング法により酸化チタン被膜を表面に形成した携帯時計ケース完成品は青色系の色調を呈し、人工汗及び人工海水の耐食性試験にて腐食の発生が見られず、更に折り曲げによる密着性試験においても生成被膜の剥離は発生せず十分な密着性が得られた。また被膜の表面硬度はHV=1000以上を有する為耐摩耗試験においては素地の露出は全く見られなかった。

被膜の色調については0。ガス圧の条件により若干違ってきたが、ほとんどが金属光沢を有する深い青色を有し、色調において時計用外装部品として十分適用できうるものであった。しかし比較例2に示す様に0。ガス圧が極端に高くなった場合の被膜はL* = 15%と明度が低く黒味をおびており光沢のない外観でありまたa*/b* = 2.5と小さい為緑味の強い色調となり時計用外装部品としては使用できないものとなった。これはガス圧が高くなった為酸化チタン被膜中のチタンと0。との組成比において0。の重量%が極端に多くなり

03

04

、結晶的に結合が不安定となる為、被膜は非常にポーラスな構造で光を吸収しやすくなることよりL*値が低い暗い色調となっているからである。実施例における被膜の色調は0。ガス圧及びチタンの蒸発量を一定にしてイオンブレーティング処理することにより、色調の制御は容易に行なえ、同一条件にて10回の別々に処理したイオンブレーティングによる製品を抜きとって色差計及び目視にて比較したがその差を全く認めることができず色調に対する繰返し精度の高い製法であることが確認できた。

被膜厚みについてはトータル厚みが5 μm までは全く問題なかったが比較例1,2に示す様に5 μm を越えると被膜の内部応力が高くなり、酸化被膜特有の脆さが顕著にあらわれる為、折り曲げ試験において被膜の剥離が生じて来る。また5 μm 以上の被膜厚を得るには約1日の処理時間を要する為生産性が非常に低くなるという問題点がある。このため被膜厚は5 μm 以下とした。

各特性の確認方法について以下に述べる。

04

各被膜表面の色調はJIS Z 8105-2014で規定する分光反射率を求め、この値を(CIE 1976) L^* , a^* , b^* 色空間に変換して定量化した、膜厚はケースを樹脂埋込後断面を研磨し倍率1000倍の金属顕微鏡又は小坂研究所社製微少粗さ測定機にてケース表面の被膜を部分的に剥離し、被膜段差を測定した。また硬度はマイクロビッカース硬度計10gr荷重にて測定した。耐摩耗性は牛皮上に時計ケース側面を密着させ500gr荷重を時計ケースに加えながら10cmストロークにて3万回往復摩耗させた時計ケース側面の被膜の摩耗程度を確認した。密着性試験の折り曲げ試験では折曲部を90°以上になる様にし、被膜の剥離程度を調べた。耐食性は400の人工汗および人工海水中にケース完成品を24H半浸漬し、腐食及び変色の発生を調べた。

〔発明の効果〕

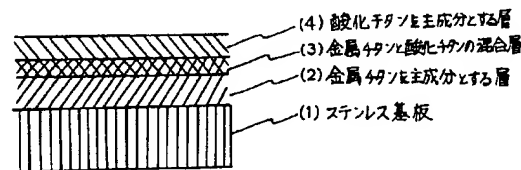
以上述べた如く、電着塗装、アルミニウム等の陽極酸化及び溶射法等の青色系の表面処理として

の従来の方法は耐食性、耐摩耗性、外観の点で欠点を有していたが、本発明はイオンプレーティング法により基板表面に酸化チタンの硬質被膜を生成した事により従来にない全く新規な金属光沢を有する青色系の高硬度被膜による耐摩耗性、耐擦傷性、密着性及び耐食性に優れた技術を提供することが可能となった。適用にあたっては携帯時計のみならず、時計バンド、メガネフレーム、ライター、装飾バンド、バックル、ネクタイピン等の装飾部品すべてに適用可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例で作成した時計製品の断面図である。

- (1) …… ステンレス基板
- (2) …… 金属チタンを主成分とする層
- (3) …… 金属チタンと酸化チタンの混合層
- (4) …… 酸化チタンを主成分とする層



第 1 図

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich
Prechistensky pereulok, 14-1-4
Moscow, 119034
FÉDÉRATION DE RUSSIE

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 25 January 2001 (25.01.01) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference | |
| International application No. PCT/RU99/00336 | International filing date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99) |

| | |
|---|--|
| 1. The following indications appeared on record concerning: | |
| <input type="checkbox"/> the applicant | <input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative |
| Name and Address | State of Nationality |
| | State of Residence |
| | Telephone No. |
| | Facsimile No. |
| 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: | |
| <input type="checkbox"/> the person | <input type="checkbox"/> the name <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence |
| Name and Address DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich Prechistensky pereulok, 14-1-4 Moscow, 119034 Russian Federation | State of Nationality |
| | State of Residence |
| | Telephone No. 095 787-2071 |
| | Facsimile No. 095 787-2070 |
| 3. Further observations, if necessary: The above-identified person is the new appointed agent | |
| 4. A copy of this notification has been sent to: | |
| <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office | <input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned |
| <input type="checkbox"/> the International Searching Authority | <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned |
| <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority | <input type="checkbox"/> other: |

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Beatriz LARGO Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|--|---|